

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-184409**

(43)Date of publication of application : **05.07.1994**

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
C08K 5/15  
C08K 7/00  
C09D 5/24  
C09D163/00  
H01B 1/22  
H05K 1/09  
H05K 3/40

(21)Application number : **04-339208**

(71)Applicant : **TOKUYAMA SODA CO LTD**

(22)Date of filing : **18.12.1992**

(72)Inventor : **OKAMOTO TOMOKI  
ITO JUNICHI**

## (54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrically conductive curable composition free from crack-generation in curing and giving a cured material exhibiting electrical conductivity stable over a long period.

CONSTITUTION: This electrically conductive curable composition contains an epoxy resin, a curing agent and 300-2,000 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the sum of the epoxy resin and the curing agent) of dendritic metal powder having an average particle diameter of 10-15 $\mu$ m and containing  $\leq 0.05$ vol.% of powder having particle diameter of  $> 40\mu$ m. The epoxy resin is composed of a bisphenol A diglycidyl ether having an epoxy equivalent of  $\leq 200$ g/equivalent and at least one kind of monoglycidyl compound selected from 11-13C straight-chain alkyl monoglycidyl ether and 9-11C straight-chain alkyl monoglycidyl ester. The amount of the monoglycidyl compound is 20-60wt.% based on the bisphenol A diglycidyl ether.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

*monogly est  
3,19A imidazole*

=> s jp06184409/pn  
L1 1 JP06184409/PN

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1994-252985 [31] WPIDS

DNN N1994-199543 DNC C1994-115596

TI Curable electroconductive compsn. giving prod. which does not crack in curing - comprises epoxy resin, hardener and dendritic metal powder.

DC A21 A85 G02 L03 V04 X12

PA (TOKU) TOKUYAMA SODA KK

CYC 1

PI JP 06184409 A 19940705 (199431)\* 10p <--

JP 2742190 B2 19980422 (199821) 10p

ADT JP 06184409 A JP 1992-339208 19921218; JP 2742190 B2 JP 1992-339208 19921218

FDT JP 2742190 B2 Previous Publ. JP 06184409

PRAI JP 1992-339208 19921218

AN 1994-252985 [31] WPIDS

AB JP 06184409 A UPAB: 19940921

Compsn. comprises (A) epoxy resin, (B) hardener and (C) dendritic metal powder which is contained in 300-2,000, pref. 400-700 pts.wt. power 100 pts.wt. of (A)+(B). (C) has a vol. average particle dia. of 10 to 15 microns, contains less than 0.05 vol.% of particles having a dia. of larger than 40 microns and has a standard deviation (log sigma) of lower than 0.26 as defined by logarithmic distribution function.

(A) comprises (a) bisphenol A glycidyl ether with an epoxy equiv. of lower than 200 g/equiv. and (b) at least one monoglycidyl cpd. selected from among 11-13C straight chain alkyl monoglycidyl ether and 9-11C straight chain alkyl monoglycidyl ester, with (b) contained in 20-60 wt.% of (a).

(B) is used in 0.3-2.0 equiv. per 1 equiv. of epoxy gp. (C) are e.g. Cu, Ag, and Fe powders.

ADVANTAGE - Curable electroconductive compsn. forms cured prod. which does not crack in curing even when it is thick and has consistently high electroconductivity over a long period. For filling in through-hole of circuit board.

Dwg.13

PI JP 06184409 A 19940705 (199431)\* 10p C08L063-00 <--

JP 2742190 B2 19980422 (199821) 10p C08L063-00

ADT JP 06184409 A JP 1992-339208 19921218; JP 2742190 B2 JP 1992-339208 19921218

FDT JP 2742190 B2 Previous Publ. JP 06184409

PRAI JP 1992-339208 19921218

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to a new hardenability electric conduction constituent. It is the hardenability electric conduction constituent which there is no generating of a crack at the time of hardening when acquiring a thick conductive hardening object like [ when carrying out restoration hardening and forming a flow through hole in the through tube for through holes of the substrate for circuit formation in detail ], the hardening object acquired moreover continues at a long period of time, and demonstrates stable conductivity.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The hardenability electric conduction constituent is used for many applications, such as an object for IC circuits, electroconductive glue, and electromagnetic wave shielding, in the electronics field. Especially, recently, while making the through tube for through hole formation fill up with and harden a hardenability electric conduction constituent, forming a flow through hole and filling a through hole, the technique which enabled loading of components on it is also proposed.

**[0003]** It sets for the application of the above-mentioned hardenability electric conduction constituent, and generating of the crack to the hardening object by the cold energy impact after the time of hardening of a hardenability electric conduction constituent or hardening poses a problem. That is, by contact between the metal powders by hardening contraction of hardenability resin, a hardenability electric conduction constituent demonstrates conductivity ability, and is accompanied by the contraction at the time of hardening. Therefore, the problem that the above-mentioned hardenability electric conduction constituent generally tends to generate a crack inside a hardening object at the time of hardening is pointed out. Moreover, the problem that a crack occurs by the cold energy impact after hardening remains.

**[0004]** As an approach of solving such a problem, the attempt which is going to control generating of a crack is made by adding flexible grant agents, such as a denaturation ORGANO siloxane, in a hardenability electric conduction constituent.

**[0005]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, the hardenability electric conduction constituent which added the above-mentioned flexible grant agent As opposed to the cold energy impact at the time of using it for the application of the object for IC circuits, electroconductive glue, electromagnetic wave shielding, etc. Although it has a certain amount of effectiveness, generating of the crack in the cold energy impact the time of hardening in the case of acquiring a thick conductive hardening object like [ in the case of filling up said through tube for through holes, and forming a flow through hole ] or after hardening cannot be prevented. Moreover, when the addition of a flexible grant agent is made to increase to sufficient amount to prevent the above-mentioned phenomenon, the shrinkage characteristics of a hardenability electric conduction constituent fall, and have the problem of sacrificing conductivity of the hardening object acquired. This problem is remarkable when copper powder is used as a metal

powder.

[0006] Therefore, even when a thick conductive hardening object was formed, there is no generating of a crack at the time of hardening, and development of the hardenability electric conduction constituent with which the hardening object acquired continues at a long period of time, and moreover demonstrates advanced conductivity was desired.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons repeated research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. Consequently, the epoxy resin which carries out the amount content of specification of the monoglycidyl compound which has specific structure as an epoxy resin which constitutes a hardenability electric conduction constituent is used. And by using the arborescence metal powder which has specific particle size distribution as a metal powder It finds out that the hardenability electric conduction constituent with which the hardening object with which the effectiveness by these configurations acts in multiplication, and is excellent in the generating tightness of the crack at the time of hardening, and is acquired continues at a long period of time, and demonstrates advanced conductivity is obtained, and came to complete this invention.

[0008] Namely, this invention consists of an arborescence metal powder of the 300 - 2000 weight section to the total quantity 100 weight section of an epoxy resin, a curing agent, and the above-mentioned epoxy resin and a curing agent, and the above-mentioned resin-like metal powder is 10-15 micrometers in mean particle diameter. The rate of the metal powder of the particle size exceeding 40 micrometers is below 0.05 capacity %, and standard deviation logsigma defined by the logarithmic distribution function is 0.26 or less. The above-mentioned epoxy resin Bisphenol A diglycidyl ether of 200g/Eq or less of weight per epoxy equivalent, It consists of at least one sort of monoglycidyl compounds chosen from the straight chain alkyl monoglycidyl ether of carbon numbers 11-13, and/or the straight chain alkyl monoglycidyl ester of carbon numbers 9-11. It is the hardenability electric conduction constituent characterized by a monoglycidyl compound containing at 20 - 60% of the weight of a rate to bisphenol A diglycidyl ether.

[0009] In addition, in this invention, the rate of the metal powder of the particle size exceeding standard deviation logsigma defined by the mean particle diameter and the logarithmic distribution function of a metal powder and 40 micrometers is measured by the laser scattering-about method. That is, the rate of the metal powder of the particle size exceeding standard deviation logsigma defined by mean particle diameter and the logarithmic distribution function and 40 micrometers was computed based on the measurement data of the particle size distribution of the metal powder measured by the laser scattering-about method. In addition, the mean particle diameter of the metal powder in this invention shows volume mean particle diameter.

[0010] It is important for the epoxy resin used for this invention to have the presentation which consists of a monoglycidyl compound of bisphenol A diglycidyl ether of 200g/Eq or less of weight per epoxy equivalent, the straight chain alkyl monoglycidyl ether of carbon numbers 11-13, and/or the straight chain alkyl monoglycidyl ester of carbon numbers 9-11.

[0011] That is, the effectiveness of preventing generating of the crack by the cold energy impact of the time of hardening of a hardenability electric conduction constituent or a hardening object can be demonstrated by the interaction by using considering as the presentation which combined the bisphenol A diglycidyl ether which is a bridge formation component about the epoxy resin used for this invention, and a monoglycidyl compound, and the specific metal powder which carries out a postscript.

[0012] In this invention, as for the reason for using the bisphenol A mold epoxy resin as a bridge formation component of an epoxy resin, the point that water absorption is low, the point that the crosslinking density accompanying hardening is high, etc. are mentioned. If, as for the above-mentioned bisphenol A diglycidyl ether, the weight per epoxy equivalent exceeds Eq in 200g /, the crosslinking density accompanying hardening of a hardenability electric conduction constituent will fall, and good conductivity will not be acquired.

[0013] Moreover, in this invention, since beta distribution temperature of the epoxy resin obtained becomes high when the carbon number of the straight chain alkyl monoglycidyl ether used as one

component of the above-mentioned epoxy resin exceeds 13, or when the carbon number of straight chain alkyl monoglycidyl ester exceeds 11, the cold energy-proof impact nature of the hardening object of the hardenability electric conduction constituent obtained falls, and the crack-proof nature in low temperature falls especially. Moreover, the relaxation effect of the stress concentration generated by contraction at the time of hardening of a hardenability electric conduction constituent falls, and it becomes easy to generate a crack also by this at the time of hardening.

[0014] Generally the hypoviscosity of the mono-chestnut SHIJIRU compound below the above-mentioned carbon number is liquefied, and, thereby, it can adjust the viscosity of bisphenol A diglycidyl ether.

[0015] When the carbon number of straight chain alkyl monoglycidyl ether is smaller than 11 on the other hand, and when the carbon number of straight chain alkyl monoglycidyl ester is smaller than 9, the boiling point falls, since the amount of volatilization at the time of being heat hardening becomes large, contraction of the hardening object at the time of hardening arises unusually, and a crack becomes easy to go into the hardening object acquired.

[0016] Moreover, it is important for the alkyl chain of the above-mentioned monoglycidyl compound that it is a straight chain-like. That is, when the monoglycidyl compound of the structure which this alkyl chain branched is used, there is an inclination for beta distribution temperature of an epoxy resin to become high.

[0017] In this invention, an epoxy resin comes to blend a monoglycidyl compound at 30 - 50% of the weight of a rate preferably 20 to 60% of the weight to the above-mentioned bisphenol A diglycidyl ether.

[0018] When there are few rates of a monoglycidyl compound than 20 % of the weight, the effectiveness of lowering beta distribution temperature of an epoxy resin becomes inadequate, and crack-proof nature falls. Moreover, since the crosslinking density accompanying hardening of an epoxy resin falls when the rate of this monoglycidyl compound exceeds 60 % of the weight, good conductivity is not acquired.

5 # [0019] In this invention, a thing well-known as a curing agent of an epoxy resin can be used for a curing agent. For example, resin system curing agents, such as compound system curing agents, such as acid anhydrides, such as amines, such as a meta-phenylenediamine, diamino diphenylmethane, and diaminodiphenyl sulfone, phthalic anhydride, a succinic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, and tetrahydro phthalic anhydride, imidazole derivatives, and a dicyandiamide, phenol resin, polyamide resin, and a urea-resin, are mentioned. Especially novolak mold phenol resin or novolak mold cresol resin is most suitable as a curing agent of this invention to the point which was excellent in moisture resistance and thermal resistance, and is equipped with reducibility, the point that pot life is long, the printed wired board, etc., from the point that curing temperature is suitable, the point with very few amounts of a by-product, from which it becomes the cause of a void, etc. The addition of the above-mentioned curing agent should just choose the amount usually used according to the class of curing agent to be used. It is desirable to make 0.3-2.0Eq into 0.5-1.3Eq preferably to 1Eq of epoxy groups of an epoxy resin generally. When a curing agent exceeds less than 0.3Eq or 2.0Eq to 1Eq of epoxy groups of an epoxy resin, there is an inclination for the crosslinking density of the hardening object acquired to become small, and good conductivity may not be acquired.

[0020] In order that using the resin-like metal powder which has conductivity as a metal powder in this invention may prevent generating of the crack accompanying exfoliation [ in / an adhesive property with an epoxy resin is good, and / a metal powder and a binder interface ], And the hardening object which there is no generating of a crack at the time of hardening, and is acquired by combination with the adjustment and said epoxy resin to the after-mentioned specific particle size distribution is required in order to obtain the hardenability electric conduction constituent which continues at a long period of time and demonstrates stable conductivity.

[0021] The quality of the material of the above-mentioned resin-like metal powder is used that the well-known quality of the material which has conductivity does not especially have a limit. For example, copper, silver, nickel, iron, etc. are mentioned.

[0022] In this invention, a resin-like metal powder requires that mean particle diameter should be 10-15

micrometers. That is, when the mean particle diameter of a resin-like metal powder is smaller than 10 micrometers, since the point of contact between resin-like metal powders increases, good conductivity is acquired, but even if it restricts to the range which mentioned above the particle size distribution of a metal powder, generating of the crack at the time of hardening cannot be controlled, and the purpose of this invention cannot be attained. Moreover, if mean particle diameter exceeds 15 micrometers, in the interface of an epoxy resin and a metal powder, it will become easy to generate a crack.

[0023] Moreover, in this invention, a resin-like metal powder requires that the rate of the metal powder of the particle size exceeding 40 micrometers should be below 0.05 capacity %, and standard deviation logsigma defined by the logarithmic distribution function should be 0.26 or less.

[0024] That is, this invention persons found out that a crack occurred preferentially in the interface of this metal powder and resin, when a metal powder with a comparatively big particle size existed in a metal powder, as a result of examining many things about the cause of generating of the crack of the hardenability electric conduction constituent at the time of hardening. And it succeeded in the ability of generating of the crack at the time of hardening of a hardenability electric conduction constituent to be prevented effectively according to the synergistic effect with an operation of the aforementioned monoglycidyl compound by decreasing the metal powder of the particle size which restricts the particle of the diameter of a large drop of this metal powder so that standard deviation logsigma defined by the logarithmic distribution function may become 0.26 or less, and exceeds 40 micrometers.

[0025] The metal powder of the particle size which mean particle diameter is set to less than 10 micrometers when standard deviation logsigma defined by the logarithmic distribution function, excluding the metal powder of the particle size to which the resin-like copper powder marketed exceeds 40 micrometers is 0.26 or less, standard deviation logsigma defined by the logarithmic distribution function when mean particle diameter is 10-15 micrometers incidentally exceeds 0.30, or exceeds 40 micrometers is contained.

[0026] Said specific mean particle diameter used for this invention and especially the manufacture approach of resin-like copper powder of having particle size distribution are not restricted. For example, the approach by dry classification methods, such as wet-classification methods, such as a lake sizer, a spiral classifier, and a liquid cyclone, a screen, a body-of-revolution mold sizer, a centrifugal air classifier, and an air separator, is suitable.

[0027] this invention -- setting -- a resin-like metal powder -- the total quantity 100 weight section of an epoxy resin and a curing agent -- receiving -- the 300 - 2000 weight section -- the 400 - 700 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0028] To the total quantity 100 weight section of an epoxy resin and a curing agent, when fewer than the 300 weight sections, good conductivity is not acquired for the rate of the above-mentioned resin-like metal powder. Moreover, comparatively, when [ of this resin-like metal powder ] exceeding the 2000 weight sections, since a fluidity falls, the bonding strength of the metal powder of the hardening object a problem not only arises in the handling of printing nature etc., but acquired becomes weaker and conductivity falls, it is not desirable. Moreover, in order to obtain the hardenability electric conduction constituent which combines the stable conductivity and good handling nature, the addition of said resin-like metal powder has especially the desirable thing considered as the 400 - 700 weight section to the total quantity 100 weight section of an epoxy resin and a curing agent.

[0029] In addition to the above-mentioned curing agent, in the hardenability electric conduction constituent of this invention, a hardening accelerator may be added if needed. For example, the 3rd amines and imidazole derivatives can use it suitably to an acid-anhydride system, a dicyandiamide, phenol resin, aromatic amine, etc. 0.1 - 5 weight section is suitable for the addition of this hardening accelerator to the total quantity 100 weight section of an epoxy resin and a curing agent.

[0030] Although it does not need a solvent, according to the application, suitably, especially the hardenability electric conduction constituent of this invention adds a solvent, and viscosity may be used for it, adjusting. As the above-mentioned solvent, a well-known thing can use it without a limit especially. For example, carbitols, such as ester, such as alcohols, such as isopropanol and a butanol, ethyl acetate, and butyl acetate, ethyl carbitol, and butyl carbitol, are mentioned. Independence or two

sorts or more may be mixed and used for the above-mentioned solvent.

[0031] A well-known additive may be blended with the hardenability electric conduction constituent of this invention in the range in which the property is not reduced remarkably. As this additive, a defoaming agent, a dispersant, a thixotropy-ized agent, a leveling agent, a rust-proofer, a reducing agent, etc. are mentioned, for example.

[0032] Although especially the manufacture approach of the hardenability electric conduction constituent of this invention is not restricted, it mixes various kinds of additives blended if needed [ above / epoxy resin, curing agent, metal powder, and if needed ], and can manufacture them by kneading using well-known distributed equipment, for example, DISUPA, a ball mill, 3 roll mills, FUBA MARA, etc.

[0033] The hardenability electric conduction constituent of this invention can be painted, printed or filled up with well-known approaches, such as a spray, brush coating, dipping, offset printing, and screen-stencil.

[0034]

[Effect of the Invention] The effectiveness excellent in generating prevention of the crack at the time of hardening and generating prevention of the crack by the cold-energy impact of a hardening object acquired demonstrates according to the synergistic effect by the resin-like metal powder which uses the epoxy resin which carries out the amount content of specification of the monoglycidyl compound which has specific structure as an epoxy resin which constitutes a hardenability electric-conduction constituent, and has specific particle size distribution as a metal powder being used for the hardenability electric-conduction constituent of this invention. Moreover, it also has the description of continuing at a long period of time and demonstrating advanced conductivity.

[0035] Therefore, the hardenability electric conduction constituent of this invention is suitably used in the application which forms thick hardening objects, such as a through hole weather strip, using the above-mentioned property, and can acquire high dependability.

[0036]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention concretely below, this invention is not limited to these examples.

[0037] Various kinds of metal powders shown in one to examples 1-14 and example of comparison 16 table 1 were prepared. In addition, as a dispersant, per surface area of a metal powder, B.H.T of 3wt (weight) % was added to this metal powder, and preliminary mixing was performed to it to the linolic acid of  $0.25 \times 10^{-5}$  mmol/cm<sup>2</sup>, and linolic acid.

[0038] On the other hand, bisphenol A diglycidyl ether of 173g/Eq of weight per epoxy equivalent is received. Blend so that it may become the rate (% of the weight) which shows the monoglycidyl compound of the class shown in Table 2 in Table 2, and an epoxy resin is constituted. Moreover, the above-mentioned metal powder is blended at a rate (weight section) shown in Table 2 to the total quantity 100 weight section of this epoxy resin and a curing agent. Furthermore, it blends at a rate (weight section) which shows the curing agent shown in Table 2 in Table 2 to the epoxy resin 100 weight section. Furthermore, the 2-ethyl-4-methylimidazole of 1 weight section was blended as a hardening accelerator to the epoxy resin 100 weight section, these were mixed for 30 minutes by 3 roll mills again, and the hardenability electric conduction constituent was obtained.

[0039] In addition, among the various metal powders shown in Table 1, using commercial arborescence copper powder, other things perform a classification using a screen (screen) altogether, and A, B, G, and H remove the metal powder of the diameter of a large drop.

[0040] Moreover, in an example 7 and the examples 8, 10, 12, and 14 of a comparison, in order to adjust the viscosity of a hardenability electric conduction constituent to 300-3000poise, optimum dose addition of the butyl cellosolve was carried out as a solvent during kneading.

[0041] The obtained hardenability electric conduction constituent was printed with screen printing on the glass epoxy group plate, and drawing 1, drawing 2, and the circuit pattern shown in drawing 3 were created. In addition, the thing of the thickness of 1.6mm and 0.8mm of diameters phi of a through hole was used for the substrate in drawing 2 and the through hole pattern of drawing 3. After drying on 80

degrees C and the conditions of 2 hours at a hot-air-drying furnace, hardening of a through hole pattern is the far-infrared furnace which carried out temperature control to 180 degrees C, and was hardened the condition for 6 minutes. On the other hand, hardening of the pattern of drawing 1 R> 1 is the far-infrared furnace which carried out temperature control to 180 degrees C, and was performed the condition for 6 minutes.

[0042] The resistance of each circuit pattern was measured by the digital multimeter after hardening, and the average of a volume resistivity and through hole resistance was computed. About that to which through hole resistance exceeds 200mohm / hole, it counted as a percent defective after hardening. Moreover, through hole resistance was expressed with the average except a defect through hole.

[0043] In addition, it is [ pattern / through hole ] -65 degrees C, 30 minutes - 125 degrees C, and the conditions for 30 minutes about a cold energy cycle trial about through hole 10,000 hole per each example and example of a comparison, and is 500 cycle \*\*\*\*\*. After the cold energy cycle trial, through hole resistance counted what increased 30% or more, and expressed as a percent defective after a thermal test.

[0044] These results were collectively shown in Table 3.

[0045] Moreover, as a result of observing the existence of generating of a crack and a void about the hardening object of the hardenability electric conduction constituent in the through hole obtained by this invention, the crack and the void were not generated at all.

[0046] Bisphenol A diglycidyl ether of 280g/Eq of example of comparison 17 weight per epoxy equivalent was used, and also [ all ] the paste was kneaded like the example 1, and evaluation same about the obtained hardenability electric conduction constituent was performed. The result was collectively shown in Table 3.

[0047]

[Table 1]

表 1

記号	種 類	体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布 ( $\log \sigma$ )	大粒径金属粉の 割合 (重量%)
A	銅	8.5	0.23	0
B	〃	8.3	0.25	0
C	〃	11.2	0.24	0
D	〃	14.2	0.25	0
E	〃	18.1	0.25	0
F	〃	11.4	0.28	0
G	〃	11.3	0.26	0.08
H	〃	12.1	0.30	0.71
I	銀	12.7	0.23	0
J	ニッケル	12.1	0.25	0

\* 粒度分布とは、対数分布関数における標準偏差である。

\* 大粒径金属粉とは、40 $\mu\text{m}$ を超える粒径の金属粉である。

[0048]

[Table 2]



表 2

実施例 比較例 No.	金 属 粉		モノグリシジル化合物		硬 化 剤	
	記号	重量部	種 類	重量%	種 類	重量部
実施例 1	C	480	n-ブチルジメチルシリルエーテル	40	メタクリル型エポキシ樹脂	37
実施例 2	I	〃	〃	〃	〃	〃
実施例 3	J	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 1	A	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 2	B	〃	〃	〃	〃	〃
実施例 4	D	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 3	E	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 4	F	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 5	G	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 6	H	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 7	C	250	〃	〃	〃	〃
実施例 5	〃	350	〃	〃	〃	〃
実施例 6	〃	600	〃	〃	〃	〃
実施例 7	〃	1200	〃	〃	〃	〃
比較例 8	〃	2500	〃	〃	〃	〃

[0049]

[Table 3]

表 2 ( 続 き )

実施例 比較例 No.	金 属 粉		モノグリシジル化合物		硬 化 剤	
	記号	重量部	種 類	重量%	種 類	重量部
比較例 9	C	460	n-ノニル グリシジルエーテル	40	ノラック型 フェノール樹脂	37
実施例 8	〃	〃	n-トリデシル グリシジルエーテル	〃	〃	〃
比較例 10	〃	〃	n-ヘンタデシル グリシジルエーテル	〃	〃	〃
比較例 11	〃	〃	n-ヘプタシル グリシジルエステル	〃	〃	〃
実施例 9	〃	〃	n-ノニル グリシジルエステル	〃	〃	〃
実施例 10	〃	〃	n-ウンデシル グリシジルエステル	〃	〃	〃
比較例 12	〃	〃	n-トリデシル グリシジルエステル	〃	〃	〃
比較例 13	〃	〃	4エチルノニル グリシジルエーテル	〃	〃	〃
比較例 14	〃	〃	—	0	〃	〃
比較例 15	〃	〃	n-ウンデシル グリシジルエーテル	10	〃	〃
実施例 11	〃	〃	〃	30	〃	〃
実施例 12	〃	〃	〃	50	〃	〃
比較例 16	〃	〃	〃	70	〃	〃
比較例 17	〃	〃	〃	40	〃	27
実施例 13	〃	〃	〃	〃	オクレイール ノラック樹脂	37
実施例 14	〃	〃	〃	〃	ジシア ジメチド	21

[0050]

[Table 4]

表 3

実施例 No.	体積抵抗率 ( $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )	スルーホール抵抗値 ( $\text{m} \Omega / \text{穴}$ )	不良率 (ヶ/10,000穴)	
			硬化後	冷熱試験後
実施例 1	28.1	32	0	0
実施例 2	4.7	12	0	0
実施例 3	70.9	91	0	0
比較例 1	19.6	18	187	459
比較例 2	25.1	29	26	43
実施例 4	31.9	31	0	0
比較例 3	41.6	53	17	39
比較例 4	28.0	44	8	27
比較例 5	38.5	49	94	318
比較例 6	41.5	55	258	845
比較例 7	$\infty$	$\infty$	—	—
実施例 5	105.7	122	0	0
実施例 6	19.2	44	0	0
実施例 7	53.4	81	0	0
比較例 8	(ペースト化不能)		—	—

[0051]

[Table 5]

表 3 ( 続 き )

実施例 No.	体積抵抗率 ( $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )	スルーホール抵抗値 ( $\text{m}\Omega / \text{穴}$ )	不良率 (個/10,000穴)	
			硬化後	冷熱試験後
比較例 9	16.8	37	5	74
実施例 8	18.6	41	0	0
比較例 10	31.4	62	7	46
比較例 11	50.0	71	8	52
実施例 9	22.6	35	0	0
実施例 10	29.3	46	0	0
比較例 12	30.8	52	4	74
比較例 13	15.5	37	12	263
比較例 14	27.9	29	46	1,851
比較例 15	28.8	31	9	104
実施例 11	29.3	36	0	0
実施例 12	33.5	62	0	0
比較例 16	518	605	—	—
比較例 17	2800	3500	—	—
実施例 13	21.6	41	0	0
実施例 14	40.3	65	0	0

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It consists of an arborescence metal powder of the 300 - 2000 weight section to the total quantity 100 weight section of an epoxy resin, a curing agent, and the above-mentioned epoxy resin and a curing agent. The above-mentioned resin-like metal powder with the mean particle diameter of 10-15 micrometers The rate of the metal powder of the particle size exceeding 40 micrometers is below 0.05 capacity %, and standard deviation logsigma defined by the logarithmic distribution function is 0.26 or less. The above-mentioned epoxy resin Bisphenol A diglycidyl ether of 200g/Eq or less of weight per epoxy equivalent, It consists of at least one sort of monoglycidyl compounds chosen from the straight chain alkyl monoglycidyl ether of carbon numbers 11-13, and the straight chain alkyl monoglycidyl ester of carbon numbers 9-11. The hardenability electric conduction constituent characterized by a monoglycidyl compound containing at 20 - 60% of the weight of a rate to bisphenol A diglycidyl ether.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184409

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N L D	8830-4 J		
C 0 8 K 5/15	N L A	7242-4 J		
		7/00		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4 J		
163/00	P J P	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-339208

(22) 出願日 平成4年(1992)12月18日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 岡本 朋己

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株  
式会社内

(72) 発明者 伊藤 順一

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株  
式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化性導電組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 硬化時にクラックの発生がなく、しかも、得られる硬化体が、長期に亘って安定な導電性を発揮する硬化性導電組成物を提供する。

【構成】 エポキシ樹脂、硬化剤、及び上記エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して、300～2000重量部の樹枝状金属粉よりなり、上記樹脂状金属粉が平均粒径10～15 $\mu$ mで、40 $\mu$ mを超える粒径の金属粉の割合が0.05容量%以下で、上記エポキシ樹脂が、エポキシ当量200g/当量以下のビスフェノールAジグリシジルエーテルと、炭素数11～13の直鎖アルキルモノグリシジルエーテル及び炭素数9～11の直鎖アルキルモノグリシジルエステルより選ばれた少なくとも1種のモノグリシジル化合物とよりなり、ビスフェノールAジグリシジルエーテルに対してモノグリシジル化合物が20～60重量%の割合で含有されることを特徴とする硬化性導電組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂、硬化剤、及び上記エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して、300～2000重量部の樹枝状金属粉よりなり、上記樹脂状金属粉が、平均粒径10～15 $\mu$ mで、40 $\mu$ mを超える粒径の金属粉の割合が0.05容量%以下で、且つ対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ が0.26以下であり、上記エポキシ樹脂が、エポキシ当量200g/当量以下のビスフェノールAジグリシジルエーテルと、炭素数11～13の直鎖アルキルモノグリシジルエーテル及び炭素数9～11の直鎖アルキルモノグリシジルエステルより選ばれた少なくとも1種のモノグリシジル化合物とよりなり、ビスフェノールAジグリシジルエーテルに対してモノグリシジル化合物が20～60重量%の割合で含有されることを特徴とする硬化性導電組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な硬化性導電組成物に関する。詳しくは、回路形成用基板のスルーホール用貫通孔に充填硬化して導通スルーホールを形成する場合等のように、厚みのある導電性硬化体を得る場合においても、硬化時にクラックの発生がなく、しかも、得られる硬化体が、長期に亘って安定な導電性を発揮する硬化性導電組成物である。

## 【0002】

【従来技術】硬化性導電組成物は、エレクトロニクス分野において、IC回路用、導電性接着剤、電磁波シールド等多くの用途に使用されている。特に、最近では、硬化性導電組成物をスルーホール形成用貫通孔に充填・硬化させて、導通スルーホールの形成を行い、スルーホールを埋めると共に、その上に部品の搭載を可能にした技術も提案されている。

【0003】上記の硬化性導電組成物の用途においては、硬化性導電組成物の硬化時或いは硬化後における冷熱衝撃による硬化体へのクラックの発生が問題となる。即ち、硬化性導電組成物は、硬化性樹脂の硬化収縮による金属粉間の接触により、導通性能を発揮するものであり、硬化時の収縮を伴うものである。そのため、上記硬化性導電組成物は、一般に、硬化時に硬化体の内部にクラックを発生しやすいという問題が指摘されている。また、硬化後においても、冷熱衝撃によりクラックが発生するという問題が残存する。

【0004】このような問題を解決する方法として、硬化性導電組成物中に変性オルガノシロキサン等の可撓性付与剤を添加することにより、クラックの発生を抑制しようとする試みがなされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記可撓性付与剤を添加した硬化性導電組成物は、IC回路

用、導電性接着剤、電磁波シールド等の用途に使用した場合における冷熱衝撃に対しては、ある程度の効果を有するものの、前記スルーホール用貫通孔に充填して導通スルーホールを形成する場合のように、厚みのある導電性硬化体を得る場合の硬化時或いは、硬化後の冷熱衝撃におけるクラックの発生を防止することができない。また、上記の現象を防止するのに十分な量まで可撓性付与剤の添加量を増加させた場合には、硬化性導電組成物の収縮性が低下し、得られる硬化体の導電性を犠牲にするという問題を有する。かかる問題は、金属粉として銅粉を使用した場合に顕著である。

【0006】従って、厚みのある導電性硬化体を形成する場合でも、硬化時にクラックの発生がなく、しかも、得られる硬化体が、長期に亘って高度な導電性を発揮する硬化性導電組成物の開発が望まれていた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、硬化性導電組成物を構成するエポキシ樹脂として、特定の構造を有するモノグリシジル化合物を特定量含有するエポキシ樹脂を使用し、且つ金属粉として特定の粒度分布を有する樹枝状金属粉を使用することにより、これらの構成による効果が相乗的に作用し、硬化時におけるクラックの発生防止性に優れ、且つ得られる硬化体が、長期に亘って高度な導電性を発揮する硬化性導電組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、及び上記エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して、300～2000重量部の樹枝状金属粉よりなり、上記樹脂状金属粉が平均粒径10～15 $\mu$ mで、40 $\mu$ mを超える粒径の金属粉の割合が0.05容量%以下で、且つ対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ が0.26以下であり、上記エポキシ樹脂が、エポキシ当量200g/当量以下のビスフェノールAジグリシジルエーテルと、炭素数11～13の直鎖アルキルモノグリシジルエーテル及び/又は炭素数9～11の直鎖アルキルモノグリシジルエステルより選ばれた少なくとも1種のモノグリシジル化合物とよりなり、ビスフェノールAジグリシジルエーテルに対してモノグリシジル化合物が20～60重量%の割合で含有されることを特徴とする硬化性導電組成物である。

【0009】尚、本発明において、金属粉の平均粒径及び対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ 、及び40 $\mu$ mを超える粒径の金属粉の割合は、レーザー散乱法により測定したものである。即ち、レーザー散乱法によって測定された金属粉の粒度分布の測定データを基に、平均粒径及び対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ 、及び40 $\mu$ mを超える粒径の金属粉の割合を算出した。なお、本発明における金属粉の平均粒径は、体積平均粒子径を示す。

【0010】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、エポキシ当量200g/当量以下のビスフェノールAジグリシジルエーテルと、炭素数11~13の直鎖アルキルモノグリシジルエーテル及び/又は炭素数9~11の直鎖アルキルモノグリシジルエーテルのモノグリシジル化合物とよりなる組成を有することが重要である。

【0011】即ち、本発明に使用するエポキシ樹脂を、架橋成分であるビスフェノールAジグリシジルエーテルとモノグリシジル化合物とを組み合わせる組成とすること及び後記する特定の金属粉を使用することによる相互作用により、硬化性導電組成物の硬化時或いは硬化体の冷熱衝撃によるクラックの発生を防止するという効果を発揮することができる。

【0012】本発明において、エポキシ樹脂の架橋成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する理由は、吸水率が低い点、硬化に伴う架橋密度が高い点等が挙げられる。上記ビスフェノールAジグリシジルエーテルは、そのエポキシ当量が200g/当量を超えると、硬化性導電組成物の硬化に伴う架橋密度が低下し、良好な導電性が得られない。

【0013】また、本発明において、上記エポキシ樹脂の一部分として使用される直鎖アルキルモノグリシジルエーテルの炭素数が13を超える場合又は直鎖アルキルモノグリシジルエーテルの炭素数が11を超える場合は、得られるエポキシ樹脂のβ分散温度が高くなるため、得られる硬化性導電組成物の硬化体の耐熱衝撃性が低下し、特に、低温における耐クラック性が低下する。また、硬化性導電組成物の硬化時の収縮により発生する応力集中の緩和効果が低下し、これによっても硬化時においてクラックが発生し易くなる。

【0014】上記の炭素数以下のモノグリシジル化合物は、一般に低粘度の液状であり、これによりビスフェノールAジグリシジルエーテルの粘度を調節することができる。

【0015】一方、直鎖アルキルモノグリシジルエーテルの炭素数が11より小さい場合、および直鎖アルキルモノグリシジルエーテルの炭素数が9より小さい場合は、沸点が低下し、加熱硬化の際の揮発量が大きくなるため、硬化時の硬化体の収縮が異常に生じ、得られる硬化体にクラックが入りやすくなる。

【0016】また、上記モノグリシジル化合物のアルキル鎖は、直鎖状であることが重要である。即ち、該アルキル鎖が分枝した構造のモノグリシジル化合物を使用した場合、エポキシ樹脂のβ分散温度が高くなる傾向がある。

【0017】本発明において、エポキシ樹脂は、上記ビスフェノールAジグリシジルエーテルに対し、モノグリシジル化合物を20~60重量%、好ましくは、30~50重量%の割合で配合してなる。

【0018】モノグリシジル化合物の割合が20重量%

より少ない場合は、エポキシ樹脂のβ分散温度を下げる効果が不十分となり、耐クラック性が低下する。また、該モノグリシジル化合物の割合が60重量%を超える場合には、エポキシ樹脂の硬化に伴う架橋密度が低下するため、良好な導電性が得られない。

【0019】本発明において、硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものが使用できる。例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン類、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水物、イミダゾール類、ジシアンジアミド等の化合物系硬化剤、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂等の樹脂系硬化剤が挙げられる。特に、ノボラック型フェノール樹脂またはノボラック型クレゾール樹脂は、耐湿性、耐熱性に優れ、また還元性を備えている点、ポットライフが長い点、プリント配線板等に対して硬化温度が適切である点、ボイドの原因となるような副生成物の量が極めて少ない点等から、本発明の硬化剤として最も適している。

上記硬化剤の添加量は、使用する硬化剤の種類に応じて、通常使用される量を選択すればよい。一般にエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.3~2.0当量、好ましくは0.5~1.3当量とするのが好ましい。硬化剤がエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、0.3当量未満、または2.0当量を超える場合、得られる硬化体の架橋密度が小さくなる傾向があり、良好な導電性が得られない場合がある。

【0020】本発明においては、金属粉として、導電性を有する樹脂状金属粉を使用することが、エポキシ樹脂との接着性が良好であり、且つ金属粉とバインダー界面における剥離に伴うクラックの発生を防止するため、及び後記の特定の粒度分布への調整及び前記エポキシ樹脂との組み合わせによって、硬化時にクラックの発生がなく、得られる硬化体が、長期に亘って安定な導電性を発揮する硬化性導電組成物を得るために必要である。

【0021】上記樹脂状金属粉の材質は、導電性を有する公知の材質が特に制限なく使用される。例えば、銅、銀、ニッケル、鉄等が挙げられる。

【0022】本発明において、樹脂状金属粉は、平均粒径が10~15μmであることが必要である。即ち、樹脂状金属粉の平均粒径が10μmより小さい場合は、樹脂状金属粉相互の接触点が増加するために良好な導電性が得られるが、金属粉の粒度分布を前述した範囲に制限したとしても、硬化時のクラックの発生を抑制することができず、本発明の目的を達成することができない。また、平均粒径が15μmを超えると、エポキシ樹脂と金属粉との界面においてクラックが発生し易くなる。

【0023】また、本発明において樹脂状金属粉は、40μmを超える粒径の金属粉の割合が0.05容積%以下で、且つ対数分布関数で定義される標準偏差1.0g/g



が0.26以下であることが必要である。

【0024】即ち、本発明者らは、硬化時の硬化性導電組成物のクラックの発生原因について種々検討した結果、金風粉中に比較的粒径の大きな金風粉が存在する場合、該金風粉と樹脂との界面において優先的にクラックが発生することを見いだした。そして、該金風粉の大粒径の粒子を、対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ が0.26以下となるように制限し、且つ $40\mu\text{m}$ を越える粒径の金風粉を減少させることにより、前記のモノグリシジル化合物の作用との相乗効果により、硬化性導電組成物の硬化時のクラックの発生を効果的に防止し得ることに成功したのである。

【0025】因に、市販されている樹脂状銅粉は、 $40\mu\text{m}$ を越える粒径の金風粉を含まず、且つ対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ が0.26以下の場合、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 未満となり、平均粒径が $10\sim 15\mu\text{m}$ の場合、対数分布関数で定義される標準偏差 $\log \sigma$ が0.30を越えるか、或いは $40\mu\text{m}$ を越える粒径の金風粉が含まれる。

【0026】本発明に使用される前記特定の平均粒径、粒度分布を有する樹脂状銅粉の製造方法は、特に制限されるものではない。例えば、レーキ分級器、スバイラル分級器、液体サイクロン等の湿式分級法、ふるい、回転体型分級器、遠心分級器、エア・セパレータ等の乾式分級法による方法が好適である。

【0027】本発明において、樹脂状金風粉は、エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して、300~2000重量部、好ましくは400~700重量部の割合で用いられる。

【0028】上記樹脂状金風粉の割合が、エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して、300重量部より少ない場合は、良好な導電性が得られない。また、該樹脂状金風粉の割合が、2000重量部を越える場合は、流動性が低下し、印刷性などの取扱いに問題が生じるだけでなく、得られる硬化体の金風粉の結合力が弱まり、導電性が低下するため好ましくない。また、安定した導電性と、良好な取扱い性を兼ね備えた硬化性導電組成物を得るためには、前記樹脂状金風粉の添加量は、エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して、400~700重量部とすることが特に好ましい。

【0029】本発明の硬化性導電組成物には、必要に応じて、上記硬化剤に加え、硬化促進剤を添加しても良い。例えば、酸無水物系、ジシアジアミド、フェノール樹脂、芳香族アミン等に対し、第3アミン類やイミダゾール類が好適に使用できる。かかる硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量100重量部に対し、0.1~5重量部が適当である。

【0030】本発明の硬化性導電組成物は、特に溶剤を必要としないが、その用途に応じて、適宜、溶剤を添加

して粘度の調節を行って使用しても良い。上記溶剤としては、公知のものが特に制限なく使用できる。例えば、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類等が挙げられる。上記溶剤は、単独、或いは2種以上を混合して使用しても良い。

【0031】本発明の硬化性導電組成物には、その特性を著しく低下させない範囲で、公知の添加剤を配合しても良い。かかる添加剤としては、例えば、消泡剤、分散剤、チキソトロピー化剤、レベリング剤、防錆剤、還元剤等が挙げられる。

【0032】本発明の硬化性導電組成物の製造方法は、特に制限されないが、上記のエポキシ樹脂、硬化剤、金風粉及び必要に応じて配合される各種の添加剤を混合して、公知の分散装置、例えばディスパー、ボールミル、3本ロールミル、フーバーマラー等を用いて混練することにより製造できる。

【0033】本発明の硬化性導電組成物は、スプレー、刷毛塗り、ディッピング、オフセット印刷、スクリーン印刷等の、公知の方法で塗装、印刷或いは充填することができる。

【0034】

【発明の効果】本発明の硬化性導電組成物は、硬化性導電組成物を構成するエポキシ樹脂として、特定の構造を有するモノグリシジル化合物を特定量含有するエポキシ樹脂を使用し、且つ金風粉として特定の粒度分布を有する樹脂状金風粉を使用することによる相乗効果により、硬化時におけるクラックの発生防止及び得られる硬化体の冷熱衝撃によるクラックの発生防止に優れた効果を発揮する。また、長期に亘って高度な導電性を発揮するという特徴を有する。

【0035】従って、本発明の硬化性導電組成物は、上記特性を利用して、例えばスルーホール目詰め等のような厚い硬化体を形成する用途において好適に使用され、高い信頼性を得ることができる。

【0036】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0037】実施例1~14、比較例1~16

表1に示した各種の金風粉を準備した。尚、該金風粉には、分散剤として金風粉の表面積当たり $0.25 \times 10^{-1} \text{mmol/cm}^2$ のリノール酸、及びリノール酸に対し、3wt(重量)%のB. H. Tを添加して予備混合を行った。

【0038】一方、エポキシ当量173g/当量のビスフェノールAジグリシジルエーテルに対して、表2に示す種類のモノグリシジル化合物を表2に示す割合(重量%)となるように配合してエポキシ樹脂を構成し、ま

た、該エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して表2に示す割合(重量部)で上記金属粉を配合し、更に、表2に示す硬化剤をエポキシ樹脂100重量部に対して表2に示す割合(重量部)で配合し、更にまた、エポキシ樹脂100重量部に対して1重量部の2エチル4メチルイミダゾールを硬化促進剤として配合し、これらを3本ロールミルで30分間混合して硬化性導電組成物を得た。

【0039】尚、表1に示した各種金属粉のうち、A、B、G、Hは市販の樹枝状銅粉を用い、その他のものは全てふるい(篩)を用いて分級を行い、大粒径の金属粉を除去したものである。

【0040】また、実施例7、比較例10、11、12、14においては、硬化性導電組成物の粘度を300~3000ポイズに調節するため、粘度中に溶剤としてブチルセロソルブを適量添加した。

【0041】得られた硬化性導電組成物を、ガラスエポキシ基板上にスクリーン印刷法により印刷して、図1、図2、および図3に示した回路パターンを形成した。なお、図2、図3のスルーホールパターンにおける基板は、厚み1.6mm、スルーホール径0.8mmのものを用いた。スルーホールパターンの硬化は、熱風乾燥炉で80℃、2時間の条件で乾燥した後、180℃に温調した遠赤外炉で、6分間の条件で硬化した。一方、図1のパターンの硬化は、180℃に温調した遠赤外炉\*

表 1

記号	類 型	体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布 (10g%)	大粒径金属粉の 割合(重量%)
A	銅	6.5	0.23	0
B	"	8.3	0.25	0
C	"	11.2	0.24	0
D	"	14.2	0.25	0
E	"	16.1	0.25	0
F	"	11.4	0.28	0
G	"	11.3	0.28	0.08
H	"	12.1	0.30	0.71
I	銀	12.7	0.23	0
J	ニッケル	12.1	0.25	0

\* 粒度分布とは、対数分布関数における標準偏差である。

\* 大粒径金属粉とは、40 $\mu\text{m}$ を超える粒径の金属粉である。

【0048】

【表2】

\*で、6分間の条件で行った。

【0042】硬化後、各回路パターンの抵抗値をデジタルマルチメータで測定し、体積抵抗率、及びスルーホール抵抗値の平均値を算出した。スルーホール抵抗値が200m $\Omega$ /穴を超えるものについて、硬化後の不良率としてカウントした。また、スルーホール抵抗値は、不良スルーホールを除いた平均値で表した。

【0043】尚、スルーホールパターンについては、各実施例および比較例あたりスルーホール10,000穴について冷熱サイクル試験を-65℃、30分~125℃、30分の条件で500サイクル行った。冷熱サイクル試験後、スルーホール抵抗が30%以上増加したものをカウントし、冷熱試験後の不良率として表した。

【0044】これらの結果を、表3にまとめて示した。

【0045】また、本発明によって得られたスルーホール内の硬化性導電組成物の硬化体について、クラック及びボイドの発生の有無を観察した結果、クラック及びボイドは、全く発生していなかった。

【0046】比較例17

エポキシ当量280g/当量のビスフェノールAジグリシジルエーテルを用いた他は、全て実施例1と同様にしてペーストを成形し、得られた硬化性導電組成物について同様の評価を行った。結果を表3に併せて示した。

【0047】

【表1】

9  
表 2

10

実施例 比較例 No.	金 属 粉		モノグリシジル化合物		硬 化 剤	
	記号	重量部	種 類	重量%	種 類	重量部
実施例 1	C	460	n-ブチル 9'999'111-73	40	18'333'型 711/111樹脂	37
実施例 2	I	#	#	#	#	#
実施例 3	J	#	#	#	#	#
比較例 1	A	#	#	#	#	#
比較例 2	B	#	#	#	#	#
実施例 4	D	#	#	#	#	#
比較例 3	E	#	#	#	#	#
比較例 4	F	#	#	#	#	#
比較例 5	G	#	#	#	#	#
比較例 6	H	#	#	#	#	#
比較例 7	C	250	#	#	#	#
実施例 5	#	350	#	#	#	#
実施例 6	#	600	#	#	#	#
実施例 7	#	1200	#	#	#	#
比較例 8	#	2500	#	#	#	#

[0049]

【表3】

表2 (続き)

実施例 比較例 No.	金 属 粉		モノグリシジル化合物		硬 化 剤	
	記号	重量部	種 類	重量%	種 類	重量部
比較例 9	C	460	n-ノニル グリシジルエーテル	40	1,6-ヘキサン型 71ノール樹脂	37
実施例 8	"	"	n-トシル グリシジルエーテル	"	"	"
比較例 10	"	"	n-ヘンタール グリシジルエーテル	"	"	"
比較例 11	"	"	n-ヘプタール グリシジルエーテル	"	"	"
実施例 9	"	"	n-ノニル グリシジルエーテル	"	"	"
実施例 10	"	"	n-ウンデシル グリシジルエーテル	"	"	"
比較例 12	"	"	n-トシル グリシジルエーテル	"	"	"
比較例 13	"	"	4,4'-ジフェニル グリシジルエーテル	"	"	"
比較例 14	"	"	-	0	"	"
比較例 15	"	"	n-ウンデシル グリシジルエーテル	10	"	"
実施例 11	"	"	"	30	"	"
実施例 12	"	"	"	50	"	"
比較例 16	"	"	"	70	"	"
比較例 17	"	"	"	40	"	27
実施例 13	"	"	"	"	0-クレゾール 1,6-ヘキサン樹脂	37
実施例 14	"	"	"	"	ジブチル ジチオ	21

[0050]

40 [表4]

(8)

特開平6-184409

13

14

表 3

実施例 No.	体積抵抗率 ( $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )	スルホン酸抵抗値 ( $\text{m}\Omega/\text{穴}$ )	不良率 (t/10,000穴)	
			硬化後	沖曲試験後
実施例 1	28.1	32	0	0
実施例 2	4.7	12	0	0
実施例 3	70.6	81	0	0
比較例 1	19.6	18	187	458
比較例 2	25.1	29	28	43
実施例 4	31.6	31	0	0
比較例 3	41.6	53	17	38
比較例 4	28.6	44	8	27
比較例 5	38.5	48	94	318
比較例 6	41.5	55	258	845
比較例 7	—	—	—	—
実施例 5	105.7	122	0	0
実施例 6	14.2	44	0	0
実施例 7	53.4	81	0	0
比較例 8	(ペースト化不能)		—	—

【0051】

【表5】

表 3 (続き)

実施例 No.	体積抵抗率 ( $\times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ )	スルーホール抵抗値 ( $\text{m}\Omega/\text{穴}$ )	不良率 (1/10,000穴)	
			硬化後	冷曲試験後
比較例 9	16.8	37	5	74
実施例 8	18.6	41	0	0
比較例 10	31.4	62	7	46
比較例 11	50.0	71	8	52
実施例 9	22.6	35	0	0
実施例 10	28.3	46	0	0
比較例 12	30.8	52	4	74
比較例 13	15.5	37	12	253
比較例 14	27.9	29	46	1,851
比較例 15	28.8	31	9	104
実施例 11	29.3	36	0	0
実施例 12	33.5	62	0	0
比較例 16	518	605	-	-
比較例 17	2800	3500	-	-
実施例 13	21.6	41	0	0
実施例 14	40.3	65	0	0

【図面の簡単な説明】

【図 1】 体積抵抗率を測定するためのパターンである。

【図 2】 スルーホール抵抗を測定するためのスルーホール基板の平面図である。

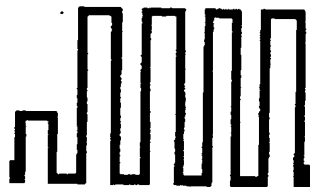
【図 3】 図 2 の断面図である。

【符号の説明】

- 30 1 スルーホール  
2 銅箔  
3 基板

【図 1】

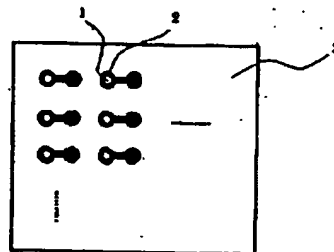
図 1



体積抵抗率測定用スクリーン印刷パターン

【図 2】

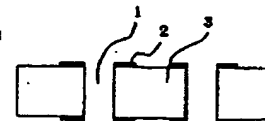
図 2



スルーホール抵抗の基板

【図 3】

図 3



スルーホール抵抗の基板断面図

(10)

特開平6-184409

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

H 0 1 B 1/22

H 0 5 K 1/09

3/40

識別記号 庁内整理番号

A 7244-5G

D 6921-4E

K 7511-4F

F 1

技術表示箇所